

Flue gas purifying catalyst

Publication number: CN1275435

Publication date: 2000-12-06

Inventor: WEN BIN (CN); HE MINGYAN (CN); SONG JIAQING (CN)

Applicant: CHINA PETROCHEMIAL GROUP CORP (CN)

Classification:

- **International:** *B01D53/56; B01D53/62; B01D53/86; B01J21/00; B01J23/10; B01J23/70; B01D53/56; B01D53/62; B01D53/86; B01J21/00; B01J23/10; B01J23/70; (IPC1-7): B01J21/00; B01D53/56; B01D53/62; B01D53/86; B01J23/10; B01J23/70*

- **European:**

Application number: CN20001007487 20000519

Priority number(s): CN20001007487 20000519; CN19991007786 19990528

[Report a data error here](#)

Abstract of CN1275435

A catalyst for simultaneously removing nitrogen oxide, sulfur oxide and carbon monoxide from flue gas is formed from complex oxide of magnesium, aluminium, at least one transition metal element and at least one rare-earth metal element. Said catalyst is made up by using mixture of laminate materials which possess hydrotalcite structure and contain Mg, Al and transition metal element and rare earthhydrated oxide through the roasting process. Said catalyst can simultaneously remove nitrogen oxide, sulfur oxide and carbon monoxide from flue gas, and possesses excellent water thermal stability.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl⁷

B01J 21/00

B01J 23/70 B01J 23/10

B01D 53/86 B01D 53/56

B01D 53/62

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 00107487.3

[43]公开日 2000年12月6日

[11]公开号 CN 1275435A

[22]申请日 2000.5.19 [21]申请号 00107487.3

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所

[30]优先权

代理人 周建秋

[32]1999.5.28 [33]CN [31]99107786.5

[71]申请人 中国石油化工集团公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工集团公司石油化工科学研究院

[72]发明人 温斌 何鸣元 宋家庆

宗保宁 舒兴田 罗一斌

权利要求书1页 说明书15页 附图页数1页

[54]发明名称 一种烟气净化催化剂

[57]摘要

一种可同时脱除烟气中氮氧化物、硫氧化物和一氧化碳的复合氧化物催化剂，由镁、铝、至少一种过渡金属元素和至少一种稀土金属元素的复合氧化物组成，该催化剂由具有水滑石结构的含Mg、Al和过渡金属元素的层状物质与稀土水合氧化物的混合物经焙烧而制得；该催化剂可同时脱除烟气中的氮氧化物、硫氧化物和一氧化碳，并具有优异的水热稳定性。

ISSN 1008-4274

00·05·10

权 利 要 求 书

1、一种用于脱除烟气中氮氧化物、硫氧化物和一氧化碳的催化剂，其特征在于该催化剂由镁、铝、至少一种过渡金属元素和至少一种稀土金属元素的复合氧化物组成；其无水化学表达式为 $m\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{MO}_{a/2} \cdot y\text{RE}_2\text{O}_3$ ；其中 M 为选自由 Zn、Co、Ni、Cu、Fe、Cr 所组成的组中的过渡金属元素中的一种或二种；RE 为包括镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钐 (Sm) 在内的稀土金属元素中的一种，或者是以 La 和/或 Ce 为主的混合稀土元素；a 为 M 的价态(其值为 2 或 3)；m/n 的值为大于 2 至小于 30； $x/(m+n+x+y) = 0.001 - 0.15$ ； $y/(m+n+x+y) = 0.001 - 0.1$ 。

2、按照权利要求 1 的催化剂，其特征在于该催化剂由具有水滑石结构的含 Mg、Al 和过渡金属元素的层状物质与稀土水合氧化物的混合物经焙烧而制得。

3、按照权利要求 2 的催化剂，其中所说焙烧的条件是温度为 450—900 °C，时间为 1—15 小时。

4、按照权利要求 3 的催化剂，其中所说焙烧的条件是温度为 500—800 °C，时间为 2—10 小时。

5、按照权利要求 1 的催化剂，其中的 M 为 Cu 或者 Fe。

6、按照权利要求 1 的催化剂，其中的 RE 为 La、Ce、或者以 La 和/或 Ce 为主的混合稀土元素。

7、按照权利要求 6 的催化剂，其中的 RE 为 La 或者 Ce。

8、按照权利要求 1 的催化剂，其中 $m/n = 3 - 10$ ； $x/(m+n+x+y) = 0.005 - 0.08$ ； $y/(m+n+x+y) = 0.003 - 0.05$ 。

一种烟气净化催化剂

本发明涉及一种可同时减少工业烟气例如炼油厂 FCC 再生器中的烟气和燃煤锅炉烟气或者汽车尾气中的氮氧化物、硫氧化物和一氧化碳排放的催化剂。

流化催化裂化 (FCC) 是炼厂生产汽油、柴油等的主要方法之一。FCC 装置主要包括反应器和再生器；原料油被输送进反应器的提升管，通过与 FCC 催化剂混合接触被裂解为馏分油；同时，催化剂因生焦而失活；失活后的催化剂经过汽提后被送进再生器进行烧焦再生；焦炭中所含氮的化合物和硫化合物（来自于原料油）被氧化成氮氧化物 (NO_x) 和硫氧化物 (SO_x)，焦炭中所含氢生成水。FCC 再生器烟气中的氮氧化物主要是一氧化氮（约 90 体积%），同时含有少量的二氧化氮。FCC 反应器温度一般在 480-570°C 范围内，再生器温度在 650-760°C 之间。再生器中氮氧化物的浓度为 50-500ppmv，一氧化碳的浓度受 FCC 操作条件的影响变化范围较大。不完全燃烧时一氧化碳含量很高，采用助燃剂完全燃烧时浓度则很低。不过即使在完全燃烧的情况下，再生器密相床层仍然有较高的一氧化碳浓度。同样地，燃煤锅炉烟道气和汽车尾气中也含有大量的氮氧化物、一氧化碳和/或硫氧化物。

氮氧化物能破坏臭氧层，氮氧化物和硫氧化物能形成酸雨，严重损害地球环境；一氧化碳也是主要的空气污染物。因此研究脱除烟道气中氮氧化物、硫氧化物和一氧化碳的方法对改善人类生存环境具有重要意义。

关于降低燃煤锅炉烟气中氮氧化物和一氧化碳排放的方法有较多的专利报道。例如，通过向烟道气中注入氨气或低碳链的碳氢物；在氧气存在的情况下，通过 V₂O₅/TiO₂ 等催化剂的催化作用，可使烟道气中的氮氧化物在 150-400°C 的温度范围内减少到很低的水平。但是由于 FCC 再生器中高的再生温度以及其它苛刻的操作条件，这些方法一般不适用于 FCC 装置。

USP4,973,399 及 USP4,980,052 介绍了一种减少 FCC 再生器氮氧化物排放的催化剂，其中含有铜交换的分子筛和二氧化钛或氧化锆组分。在适当的条件下，其氮氧化物脱除率可达 79%。

USP5,085,762 提出的方法是用负载铜、铈、钛的 MCM-22 做催化剂，铈、钛的作用主要是改进 Cu/MCM-22 的水热稳定性。700℃、100%H₂O 水热老化 4 小时后的催化剂可将 FCC 再生器烟气中的氮氧化物脱除 60%。

USP5,002,654 和 USP4,988,432 分别描述了用氧化锌和氧化锑催化剂降低 FCC 再生器中氮氧化物排放的方法。但只适用于处理低硫含量和低金属含量、中等氮含量原料油的 FCC 装置。

USP5,364,517 描述了一种用含铜的钙钛矿和尖晶石的混合组分来降低 FCC 再生器中氮氧化物排放的方法。

USP5,591,418 描述了一种脱除 FCC 烟气中硫氧化物或氮氧化物的吸附剂及其制备方法；该吸附剂由很细的微晶组成，其主要组分为含有分散在二价金属的单氧化物中的杂质如氧化铝的固体溶液，并含有尖晶石微晶和三价金属的微晶，其中二价金属选自镁、钙、锌、钡和锶，三价金属选自铈、镧、铁、铬、钒和钴，另外还含有 V、W 或 Mo 的氧化物以及阴离子；其制备方法是先制备二价金属、铝和三价金属的氧化物的混合物，焙烧后再吸附溶液中的偏钒酸根离子或钨、钼酸根离子，然后再焙烧。该吸附剂主要用于脱硫氧化物，并可将氮氧化物转化为氮气。

USP3,835,031 是关于用 IIA 族的金属氧化物 (CaO 或 MgO) 添加到裂化催化剂中以减少硫氧化物的释放，并于 1977 年成功地开发了一种脱硫氧化物添加剂，这是最早的脱硫氧化物添加剂。

USP4,071,436、4,166,787、4,243,556 介绍了用各种 Al₂O₃ 做脱硫氧化物添加剂。

USP4,469,589 是用负载 CeO₂ 的 Mg-Al 尖晶石做脱硫氧化物添加剂并用于工业生产。

USP4,963,520 介绍了这样一种脱硫氧化物催化剂，将镁铝比为 0.77，粒径约 65μm 的尖晶石分别负载 Ce、Pr、La、Fe、Mn、Co、V、Sn 等金属或同时负载两种金属，然后将负载后的尖晶石与工业催化剂混合，在中试装置

中使用以观察脱硫情况, 尖晶石占混合催化剂的 1.25 重量%, 原料硫含量为 2 重量%, 测试条件为: 反应器温度 537℃, 再生器温度 693℃, 汽提段温度 499 ℃, 催化剂再生时间 30 分钟, 剂油比为 6, 重时空速为 10 小时⁻¹, 结果表明, 在分别负载 Ce、Pr、La、Fe、Mn、Co、V、Sn 的尖晶石中, 负载 Ce 的新鲜剂脱硫效率最高为 83%, 其次为载 V 时的 81%, 但在经过两天加速老化后 (模拟工业条件), 脱硫氧化物效率降低到 50% 以下, 同时负载两种金属时, V/Ce/尖晶石的脱硫氧化物效率最高 (新鲜剂为 96%, 老化后为 78%), 但由于 V 对 FCC 催化剂的中毒作用, 不宜使用。

USP4,957,718 制备了类钙钛矿物质: $MgMnO_3$, $La_{0.8}Mg_{0.2}MnO_3$, $La_{0.2}Mg_{0.8}MnO_3$, $La_{0.8}Mg_{0.2}CoO_3$, $La_{0.5}Mg_{0.5}CoO_3$, $La_{0.8}Mg_{0.3}FeO_3$, 分别对其脱硫氧化物性能进行了测试, 结果表明, 在富氧情况下, 随着循环次数的增加, 捕集硫氧化物的效率很快下降 (5 次循环后, $La_{0.2}Mg_{0.8}MnO_3$ 的捕集率由 96% 下降到 32%)。

USP5,057,205 用镁铝尖晶石作脱硫氧化物添加剂, 同时用做金属钝化剂, 对金属含量高的原料更能发挥作用。镁铝尖晶石和氯化镁组成的固态溶液, 负载上一定量的 Ce 或 La, 是非常有效的脱硫氧化物添加剂和捕 V 剂, 并且有益于提高汽油选择性, 减少生焦及氢气量, Ce、La 是用于促进 SO_2 向 SO_3 的转化。

USP5,288,675 用共沉淀法制备了非尖晶石的三元氧化物, 主要是 $MgO/La_2O_3/Al_2O_3$ 及 $MgO/RE_2O_3/Al_2O_3$, 通过测试说明这种非尖晶石结构的复合氧化物对硫氧化物捕集性能优于 Mg/Al/尖晶石。

USP5,750,020 介绍了一种脱硫氧化物或氮氧化物催化剂的制备方法。首先制备水滑石和氧化铈的混合物, 焙烧后再吸附溶液中的偏钒酸根离子, 然后再焙烧。专利中对催化剂的水热稳定性及抗毒性没有考虑, 并且不能同时脱除硫氧化物和氮氧化物。

降低再生器烟气中一氧化碳的方法通常是加入一氧化碳助燃剂。关于一

氧化碳助燃剂有大量的专利报道。

USP2,647,860 中提出加入 0.1—1 重%的氧化铬到 FCC 催化剂中，促进一氧化碳向二氧化碳的转化，并防止后燃。USP3,788,977 建议将 Pt 负载到氧化铝上作为基质成分或直接将其加入到 FCC 催化剂中，促进一氧化碳的完全燃烧。USP4,251,395, USP4,265,787, USP4,008,568, USP4,072,600, USP4,093,535, USP4,159,239 等都是有关一氧化碳助燃剂的组成及其应用的专利。使用一氧化碳助燃剂，虽然能解决一氧化碳释放及后燃的问题，但不能解决氮氧化物的排放问题，甚至还会增加氮氧化物的排放。

USP4,199,435 采用钝化一氧化碳助燃剂的办法，减小其对氮氧化物生成的影响，其方法是在助燃剂 (0.2 重%Pt/Al₂O₃) 使用之前，先将其在 980℃ 左右常压下水热老化 96 小时再使用。USP4,235,704 采用加入锑或锡的方法钝化一氧化碳助燃剂，以此达到降低 FCC 再生器氮氧化物的排放的目的。但采用钝化一氧化碳助燃剂的办法降低了助燃剂的利用效率，从而增加了一氧化碳的排放。

USP4,300,997 和 USP4,350,615 中提出用 Pd—Ru 作一氧化碳助燃剂，这种助燃剂同其它助燃剂相比，在促进一氧化碳燃烧的同时，可减少 FCC 再生器中氮氧化物的生成量，但这些使用贵金属的催化剂成本较高。

用于脱除汽车尾气中的氮氧化物的催化剂也有许多专利报道，这些催化剂大都采用贵金属为部分活性组分。

本发明的目的是提供一种能同时有效脱除氮氧化物、硫氧化物和一氧化碳的烟气净化催化剂，这种催化剂具有较高的活性，并具有优异的热及水热稳定性。

本发明所提供的脱除烟气中氮氧化物、硫氧化物和一氧化碳的催化剂由镁、铝、至少一种过渡金属元素和至少一种稀土金属元素的复合氧化物组成；其无水化学表达式为 mMgO · nAl₂O₃ · xMO_{a2} · yRE₂O₃；其中 M 为选自由 Zn、Co、Ni、Cu、Fe、Cr 所组成的组中的过渡金属元素中的一种或二种，其中优

选 Cu 或者 Fe; RE 为包括镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钐 (Sm) 在内的稀土金属元素中的一种，或者是以 La 和/或 Ce 为主的混合稀土元素，其中优选的是 La、Ce、或者以 La 和/或 Ce 为主的混合稀土元素，更为优选的是 La 或者 Ce; a 为 M 的价态 (其值为 2 或 3); m/n 的值为大于 2 至小于 30，优选的是 $m/n = 3-10$; $x/(m+n+x+y) = 0.001-0.15$ ，优选 $0.005-0.08$; $y/(m+n+x+y) = 0.001-0.1$ ，优选 $0.003-0.05$ 。

本发明所提供的催化剂由具有水滑石结构的含 Mg、Al 和过渡金属元素的层状物质与稀土水合氧化物的混合物经焙烧而制得，所说焙烧的条件是温度为 $300-1100^{\circ}\text{C}$ ，优选 $450-900^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $500-800^{\circ}\text{C}$ ，焙烧时间为 1—15 小时，优选 2—10 小时。

本发明所提供的催化剂的制备方法可以是：

(1)、按照上述本发明催化剂的定义中所需比例将镁、铝、过渡金属和稀土金属的盐类化合物溶解于蒸馏水中，使金属离子的总浓度在 $0.5-2.5\text{M}$ 之间，优选 $1-1.5\text{M}$ ，得到金属盐的混合溶液；所说金属盐的阴离子可选自硫酸根离子、硝酸根离子、碳酸根离子、醋酸根离子、氯离子等；其中优选碳酸根离子；

(2)、按照一定比例配制碳酸钠和氢氧化钠的混合碱溶液，碳酸钠与氢氧化钠的摩尔之比为 $10-20: 1$ ，优选 $12-18: 1$ ；

(3)、在搅拌下将所说金属盐的混合溶液与所说混合碱溶液分别以一定的速度加入一定量的水中，所说水的量没有特别的限制，以所说金属盐的混合溶液体积的 $0.2-2$ 倍为宜；盐溶液和碱溶液的加入速度以使混合后浆液的 pH 控制在 $7.5-13$ 之间，最好在 $8.5-11$ 之间为标准；所说混合碱溶液的用量没有特别的限制，以将两溶液混合后的浆液的 pH 控制在 $7.5-13$ 为标准；蒸馏水的温度可以在室温— 110°C 之间，最好在 $40-90^{\circ}\text{C}$ 之间；

(4)、将步骤(3)所得浆液水热晶化，晶化温度为 $25-110^{\circ}\text{C}$ 之间，优选 $40-90^{\circ}\text{C}$ ；晶化时间在 $0.5-24$ 小时之间，最好在 $1-8$ 小时之间；然后将晶化

00:05:19

后的产物过滤、洗涤，洗涤完成时洗涤液的 pH 值应接近 7；将洗涤后所得滤饼按常规方法干燥；

(5)、将步骤(4)所得产物进行焙烧，焙烧的条件是温度为 300—1100℃，优选 450—900℃，更优选 500—800℃；时间为 1—15 小时，优选 2—10 小时。

所说稀土元素除了以共沉淀的形式引入以外，也可以通过浸渍或作为载体的形式引入。

图 1 为实施例 1 中制备的在干燥后和焙烧前的样品的 X 射线衍射图，其中“o”为水滑石的衍射峰，“*”为 CeO_2 的衍射峰。

图 2 为实施例 1 中焙烧后所得催化剂 A 的 X 射线衍射图，其中“*”为 CeO_2 的峰，“v”为 MgO 的峰。

本发明催化剂净化烟气的机理是：利用密相床层中 NO_x 与 CO 共存的特点，用 CO 做 NO_x 的还原剂，同时将一氧化碳和氮氧化物转化，而且本发明催化剂能高效地将 SO_2 转化为 SO_3 ， SO_3 再与催化剂中的镁生成硫酸盐类而被吸附，并在还原条件下被还原而使催化剂有效再生。过渡金属和稀土协同作用，过渡金属的作用主要是转化 CO 和 NO_x ，稀土一方面对 Cu 起协同作用，使过渡金属不易被 SO_x 毒化，另一方面可将 SO_2 转化为 SO_3 而被 Mg 吸收。

本发明所提供的脱除烟气中氮氧化物、硫氧化物和一氧化碳的催化剂的特点在于，在其使用过程中可用烟气中的一氧化碳做还原剂，在将氮氧化物还原为氮气的同时，一氧化碳被氧化为二氧化碳，达到同时脱除氮氧化物和一氧化碳的目的。

本发明所提供的催化剂的特点还在于该催化剂在对一氧化氮和一氧化碳反应有高的催化活性的同时，具有亲水性，也就是说，在高温水热的条件下，其催化活性更高。

本发明所提供的催化剂的特点还在于该催化剂对一氧化氮、硫氧化物和一氧化碳反应具有高效催化性能的温度范围大，在 300—800℃ 范围内，尤其是 400—750℃ 范围内，都具有高的催化性能。因此，此催化剂在减少汽车尾

00·06·19

气、燃煤锅炉烟道气及 FCC 再生器烟气中氮氧化物和一氧化碳等方面均具有应用前景。

下面的实施例将对本发明做进一步的说明。其中催化剂的表面积和孔体积用 GB/T5816-1995 标准方法测定。

实施例 1

本实施例说明本发明提供的催化剂的制备。

将 25.9 克六水硝酸镁、14.1 克九水硝酸铝、2.25 克六水硝酸亚铈、以及 1.125 克一水醋酸铜溶于 100 毫升 65℃ 的蒸馏水中，作为盐溶液；称取 13.5 克氢氧化钠和 14.3 克十水碳酸钠溶于 100 毫升 65℃ 的蒸馏水中，作为碱溶液；将盛有 100 毫升蒸馏水的烧杯置于 65℃ 的恒温水浴中，在搅拌下同时将上述盐溶液和上述碱溶液滴入该烧杯中，控制两溶液的滴速，使溶液的 PH 值始终在 9.5 左右。滴完两溶液后，将所得混合物继续搅拌 15 分钟，然后静置老化 4 小时。过滤并用水洗涤至洗涤液的 PH 值为 7。将滤饼在 120℃ 下干燥 12 小时；然后将所得产物在 750℃ 焙烧 3 小时。所得催化剂记为催化剂 A，用氮气吸附法测定其比表面及孔体积。催化剂 A 的组成及性质列于表 1 中。

实施例 2

本实施例说明本发明提供的催化剂的制备。

将 25.9 克六水硝酸镁、14.1 克九水硝酸铝、0.9 克六水硝酸亚铈、以及 1.125 克一水醋酸铜溶于 100 毫升 65℃ 的蒸馏水中，作为盐溶液；然后按照与实施例 1 相同的条件和步骤制备催化剂。所得催化剂记为催化剂 B，其组成及性质列于表 1 中。

实施例 3

本实施例说明本发明提供的催化剂的制备

00·06·19

将 25.9 克六水硝酸镁、14.1 克九水硝酸铝、0.3 克六水硝酸亚铈、以及 1.125 克一水醋酸铜溶于 100 毫升 65℃ 的蒸馏水中，作为盐溶液；然后按照与实施例 1 相同的条件和步骤制备催化剂，所不同的是焙烧条件为在 550℃ 焙烧 7 小时。所得催化剂记为催化剂 C，其组成及性质列于表 1 中。

实施例 4

本实施例说明本发明提供的催化剂的制备。

将 25.9 克六水硝酸镁、14.1 克九水硝酸铝、1.8 克六水硝酸亚铈，以及 1.8 克一水醋酸铜溶于 100 毫升 65℃ 的蒸馏水中，作为盐溶液；然后按照与实施例 1 相同的条件和步骤制备催化剂。所得催化剂记为催化剂 D，其组成及性质列于表 1 中。

实施例 5

本实施例说明本发明提供的催化剂的制备。

将 25.9 克六水硝酸镁、14.1 克九水硝酸铝、1.8 克六水硝酸亚铈、以及 1.125 克一水醋酸铜，溶于 100 毫升 65℃ 的蒸馏水中，作为盐溶液，然后按照与实施例 1 相同的条件和步骤制备催化剂，所不同的是焙烧条件为在 800℃ 焙烧 2 小时。所得催化剂记为催化剂 E，其组成及性质列于表 1 中。

实施例 6

本实施例说明本发明提供的催化剂的制备。

将 25.9 克六水硝酸镁、14.1 克九水硝酸铝、1.8 克六水硝酸亚铈、以及 0.563 克一水醋酸铜溶于 100 毫升 65℃ 的蒸馏水中，作为盐溶液；然后按照与实施例 1 相同的条件和步骤制备催化剂。所得催化剂记为催化剂 F，其组成及性质列于表 1 中。

表 1

实施例 编号	催化剂 编号	组成, 重%					表面积 (米 ² /克)	孔体积 (毫升/克)
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	CuO	CeO ₂		
1	A	0.07	53.9	27.2	7.5	11.3	168	0.71
2	B	0.05	58.1	28.5	7.7	5.6	159	0.59
3	C	0.05	60.6	29.7	7.9	1.7	155	0.63
4	D	0.03	52.9	26.8	11.4	8.8	178	0.90
5	E	0.08	57.2	26.6	7.4	8.7	183	0.93
6	F	0.04	59.3	27.5	4.1	9.0	195	0.97

实施例 7

本实施例说明本发明提供的催化剂的制备。

将 25.9 克六水硝酸镁、12.0 克九水硝酸铝、2.44 克六水硝酸亚铈、以及 4.55 克九水硝酸铁溶于 100 毫升 65°C 的蒸馏水中，作为盐溶液；然后按照与实施例 1 相同的条件和步骤制备催化剂。所得催化剂记为催化剂 G，其组成及性质为：Na₂O: 0.01 重%，MgO: 54.1 重%，Al₂O₃: 22.1 重%，CeO₂: 12.5 重%，Fe₂O₃: 11.2 重%；比表面：141 米²/克，孔体积：0.54 毫升/克。

实施例 8

本实施例说明本发明提供的催化剂的制备。

将 25.9 克六水硝酸镁、12.0 克九水硝酸铝、2.44 克六水硝酸亚铈、以及 3.35 克六水硝酸锌溶于 100 毫升 65°C 的蒸馏水中，作为盐溶液；然后按照与实施例 1 相同的条件和步骤制备催化剂。所得催化剂记为催化剂 H，其组成及性质为：Na₂O <0.01 重%，MgO: 53.6 重%，Al₂O₃: 21.4 重%，CeO₂: 12.8 重%，ZnO: 12.1 重%；比表面：156 米²/克，孔体积：0.63 毫升/克。

00·05·19

实施例 9

本实施例说明本发明提供的催化剂的制备。

将 25.9 克六水硝酸镁、12.0 克九水硝酸铝、2.44 克六水硝酸镧、以及 2.25 克一水醋酸铜溶于 100 毫升 65℃的蒸馏水中，作为盐溶液；然后按照与实施例 1 相同的条件和步骤制备催化剂。所得催化剂记为催化剂 I，其组成及性质为：Na₂O <0.01 重%，MgO：54.1 重%，Al₂O₃：21.6 重%，La₂O₃：12.3 重%，CuO：12.0 重%；比表面：171 米²/克，孔体积：0.65 毫升/克。

实施例 10

本实施例说明本发明提供的催化剂的制备

将 28.8 克六水硝酸镁、14.06 克九水硝酸铝以及 2.25 克一水醋酸铜溶于 100 毫升 65℃的蒸馏水中，作为盐溶液；称取 13.5 克氢氧化钠和 14.3 克十水碳酸钠溶于 100 毫升 65℃的蒸馏水中，作为碱溶液；称取 2.1 克氟碳铈镧矿（其组成为：La₂O₃ 26 重量%，CeO₂ 46.9 重量%，Nd₂O₃ 7.0 重量%，Pr₆O₁₁ 4.9% 重量%）放入盛有 100 毫升蒸馏水的烧杯中，将该烧杯置于 65℃的恒温水浴中，在搅拌下同时将上述盐溶液和上述碱溶液滴入该烧杯中，控制两溶液的滴速，使溶液的 PH 值始终在 9.5 左右。滴完两溶液后，将所得混合物继续搅拌 15 分钟，然后静置老化 4 小时。过滤并用水洗涤至洗涤液的 PH 值为 7。将滤饼在 120℃下干燥 12 小时；然后将所得产物在 750℃焙烧 3 小时。所得催化剂记为催化剂 J，其组成及性质列于为：Na₂O <0.01 重%，MgO 47.8 重%，Al₂O₃ 20.2 重%，CuO 9.6 重%，La₂O₃ 5.8 重量%，CeO₂ 10.5 重量%，Nd₂O₃ 1.6 重量%，Pr₆O₁₁ 1.1% 重量%，比表面：162 米²/克，孔体积：0.59 毫升/克。

对比例 1

本对比例说明不含过渡金属的对比催化剂的制备。

将 28.8 克六水硝酸镁、13 克九水硝酸铝、以及 1.25 克六水硝酸亚铈溶

00·06·19

于 100 毫升 65℃的蒸馏水中，作为盐溶液；然后按照与实施例 1 相同的条件和步骤制备催化剂。所得催化剂记为催化剂 K，其组成为 Na_2O 0.05 重%， MgO ：59.8 重%， Al_2O_3 ：25 重%， CeO_2 ：15 重%；比表面：105 米²/克，孔体积：0.34 毫升/克。

对比例 2

本对比例说明不含稀土元素的对比催化剂的制备。

将 2.25 克一水醋酸铜、25.9 克六水硝酸镁、以及 14.06 克九水硝酸铝溶于 100 毫升 65℃的蒸馏水中，作为盐溶液；然后按照与实施例 1 相同的条件和步骤制备催化剂。所得催化剂记为催化剂 L，其组成为 Na_2O <0.01 重%， MgO ：49.8 重%， Al_2O_3 ：29 重%， CuO ：21 重%；比表面：161 米²/克，孔体积：0.76 毫升/克。

实施例 11

本实施例说明本发明提供的催化剂的水热老化样品的制备。

对催化剂 A、G 在 800C、100%水的条件下，分别进行水热老化；老化时间和老化产物的性质如表 2。

表 2

催化剂	水热老化时间，小时	老化后样品编号	比表面米 ² /克	孔体积毫升/克
A	4	A-1	80	0.51
	17	A-2	65	0.43
G	4	G-1	72	0.49
	17	G-2	60	0.38

实施例 12—23

这些实施例说明本发明提供的催化剂脱一氧化氮和一氧化碳的催化活

性、水热稳定性及抗硫氧化物毒化的能力。

催化剂预先制成 350—800 微米粒径的颗粒。将催化剂装入固定床反应器（反应管内径为 6 毫米）中，通入载气（氩气）并加热至反应温度吹扫半小时，然后在保持气体总流量不变的情况下（通过调整载气流量来控制）向其中通入反应气体，用 QGS-08B 型红外线分析仪（北京分析仪器厂麦哈克分析仪器有限公司商业产品）在线检测氮氧化物浓度，用 GC-8APT 双柱双气路气相色谱在线检测一氧化碳、氮气、氧气、二氧化硫、二氧化碳的浓度。气体流量通过 Brooks 公司的质量流量控制器控制。

$$\text{一氧化氮转化成氮气的转化率} = \frac{2 \times \text{尾气中氮气的含量}}{\text{原料气中一氧化氮的含量}} \times 100\%$$

$$\text{一氧化碳转化成二氧化碳的转化率} = \frac{\text{尾气中二氧化碳的含量}}{\text{原料气中一氧化碳的含量}} \times 100\%$$

所说转化率为按体积百分浓度计算的转化率。

反应条件：

氩气作载气，气体总流量为 400 标准立方厘米/分钟

反应温度：720°C

反应压力：常压

催化剂装载量：150 毫克

表 3 是不同反应条件时 $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2$ 的转化率，包括以下 4 种反应体系：

反应体系 1：原料气包括 NO、CO 和 Ar，一氧化氮（NO）浓度为 600 ppm（体积），一氧化碳（CO）浓度为 1.4%（体积浓度），连续通气 1 小时后一氧化氮转化成氮气的转化率表示为 R_1 ；

反应体系 2：向体系 1 中通入 O_2 ，氧气（ O_2 ）浓度为 0.5%（体积浓度）， R_2 表示通入 O_2 1 小时后一氧化氮转化成氮气的转化率；

反应体系 3：向体系 2 中通入水蒸气，水蒸气含量为 3%（体积浓度）， R_3 表示通入水蒸气 1 小时后一氧化氮转化成氮气的转化率；

反应体系 4：向体系 3 中通入 SO_2 ，二氧化硫（ SO_2 ）浓度为 500 ppm（体积浓

00·05·19

度), R_4 表示通入 SO_2 1 小时后一氧化氮转化成氮气的转化率;
 R_5 表示反应体系 4 条件下 $CO \rightarrow CO_2$ 的转化率。

表 3

实施例	催化剂	R_1 , %	R_2 , %	R_3 , %	R_4 , %	R_5 , %
12	A	100	97.8	97.2	95.6	100
13	B	100	96.2	96.5	92.9	100
14	C	100	95.5	94.1	89.2	100
15	D	100	97.1	96.8	95.2	100
16	E	100	96.1	96.1	94.9	100
17	F	100	94.6	95.1	94.6	100
18	G	100	94.2	92.5	82.8	100
19	H	91.2	89.6	79.8	69.5	89.7
20	I	100	90.5	87.4	82.9	100
21	J	97.3	85.7	72.6	21.2	75.7
22	K	94.3	74.2	76.1	11.4	75.7
23	L	70.1	48.5	85	20.7	73.8

实施例 24—27

这些实施例说明本发明提供的催化剂的水热稳定性及水热处理对其脱一氧化氮性能的影响。

催化剂 A-1、A-2、G-1、G-2 是由催化剂 A、G 按实施例 17 经 800 °C, 100% H_2O , 老化 4 小时或 17 小时而得到的。测试及反应条件同实施例 12—23, 测试结果列于表 4 中。

表 4

实施例	催化剂	R_1 , %	R_2 , %	R_3 , %	R_4 , %	R_5 , %
24	A-1	100	97.8	97.2	95.6	100
25	A-2	100	97.8	97.2	95.6	100
26	G-1	100	93.1	93.5	81.4	100
27	G-2	100	91.9	93.7	80.3	100

实施例 28-40

本实施例说明本发明提供的催化剂脱硫氧化物的性能及吸附硫氧化物后的再生性能。

催化剂吸附 SO_x 的性能及吸附后的再生情况在 TA2100 热分析仪上通过热重法测量。吸附条件为: SO₂ (0.5% (V)) + O₂ + Ar, 气体总流量为 200SCCM, 催化剂装载量为 20mg, 吸附温度为 720°C。吸附 SO_x 后的催化剂在吸附温度下用氢气还原, 还原条件为: H₂ (20% (V)) + Ar, 气体总流量为 200SCCM, 还原温度为 550°C。吸附能力用 SO_x 吸附容量表示, 测试结果列于表 5 中。氢气还原性能 (即吸附 SO_x 后催化剂的再生能力) 用 H₂ 还原度表示, 测试结果列于表 6 中。

$$SO_x \text{ 吸附容量} / \% = \frac{\text{吸附后催化剂的质量} - \text{催化剂的质量}}{\text{催化剂的质量}} \times 100\%$$

$$H_2 \text{ 还原度} / \% = \frac{\text{吸附后催化剂的质量} - H_2 \text{ 还原后催化剂的质量}}{\text{吸附后催化剂的质量} - \text{催化剂的质量}} \times 100\%$$

表 5

实施例	催化剂	硫氧化物吸附容量 (%)		
		350°C	550°C	720°C
28	A	6.53	45.15	81.8
29	B	4.97	29.30	85.11
30	C	4.13	21.15	67.90
31	D	6.23	40.31	63.49
32	E	4.97	36.00	67.00
33	F	6.33	40.24	73.15
34	K	5.14	44.32	73.06
35	L	6.12	29.02	74.91
36	A-1	—	15.81	63.40
37	A-2	—	15.99	67.94

00-06-19

表 6

实例编号	催化剂	氢气还原度 (%)		
		350℃	550℃	720℃
38	A	13.29	63.42	96.54
39	K	9.52	45.24	90.05
40	L	9.97	59.67	97.22

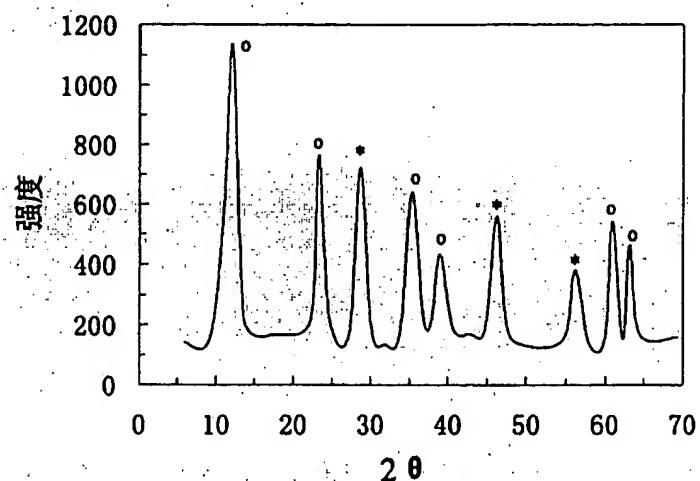


图1

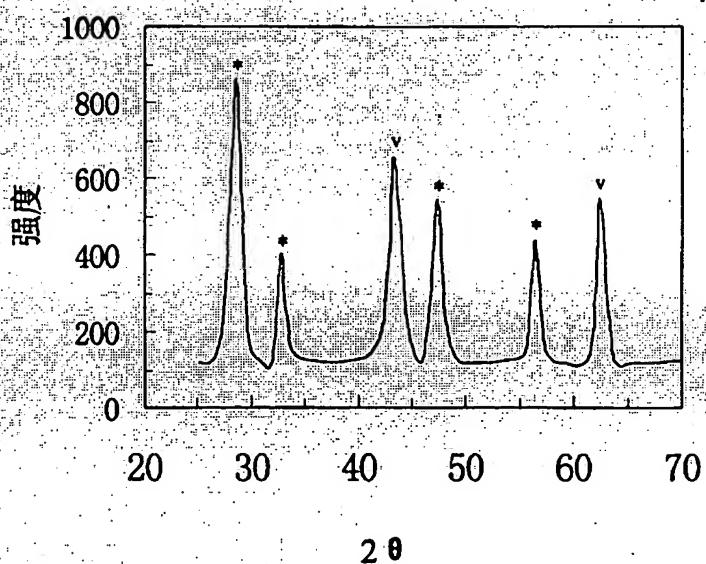


图2